

第4章 グレツツェル・セル作製の実際

荒川裕則*1, 石沢 均*2

1 はじめに

1991年に光電変換効率が10%のチタニア色素増感太陽電池の開発がスイスのローザンヌ工科大学 (EPFL) のグレツツェル教授により報告された^{1, 2)}。それ以来、世界各地でグレツツェル・セルの性能追試が行われたが、表1に色素としてRu (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate (TBA))₂(NCS)₂色素を用いたチタニア・セルでの世界の追試結果を示す。グレツツェル教授らが作製したセルを米国立再生可能エネルギー研究所 (NREL) で評価した結果でのみ10%の光電変換効率の達成が報告されている。それ以外の研究機関の評価結果では7~8%の性能にとどまっている。10%の光電変換効率の再現には、TiO₂多孔質薄膜光電極、Ru色素、電解質溶液、対極等多くの段階での最適化が必要である。また、最適化には種々のノウハウが含まれているものと思われる。本章では我々が文献³⁾に従って検討したグレツツェル・セルの作製の実際について紹介する。特にTiO₂多孔質薄膜光電極の作製が変換効率の向上に最も重要なポイントである

表1 世界の研究機関によるグレツツェル・セルの性能の追試結果

研究機関	セル面積 (cm ²)	開放電圧 (mV)	短絡電流 (mA/cm ²)	フィル ファクター	光電変換 効率 η (%)	光源	報告年
EPFL	0.31	720	18.2	0.73	9.6	AM1.5	1993
EPFL-NREL	0.17	740	18.6	0.73	10.0	AM1.5	1997
Uppsala大	1.0	610	30.4	0.37	6.9	ELH lamp	1994
石原産業	0.5	630	14.2	0.71	6.3	AM1.5	1994
大阪大・柳田研	0.5	570	3.9	0.67	6.1	21mW/cm ²	1995
NREL	0.44	730	14.5	0.71	7.5	AM1.5	1997
物質研 (NIMC)	0.13	698	14.5	0.71	7.2	AM1.5	1998
EPFL-NIMC	0.21	780	15.2	0.71	8.4	AM1.5	1999
INAP	144 (12×12cm)				7.0	AM1.5	1997

AM1.5 : 100mW/cm² (疑似太陽光)

INAP : Institut für Angewandte Photovoltaik GmbH

*1 Hironori Arakawa 産業技術総合研究所 光反応制御研究センター センター長

*2 Hitoshi Isizawa ㈱ニコン レンズ技術開発部 材料グループ

第4章 グレツツェル・セル作製の実際

と思われるので、TiO₂多孔質薄膜光電極の作製方法を中心に紹介する。我々のグループでは、この方法を改良したスクリーン印刷法で作製したグレツツェル・セルで光電変換効率8.4%が得られている。

2 TiO₂多孔質薄膜光電極の作製

図1にチタニンゾプロポキシンドを原料とするTiO₂多孔質薄膜光電極作製の手順を示す。

2.1 チタニアゾル溶液の調製

125mlのチタニンゾプロポキシンドを0.1Mの硝酸水溶液750mlにゆっくり滴下する。滴下は硝酸水溶液を攪拌しながら室温で行った。滴下が終了したら、溶液を80℃で8時間攪拌する。この過程でTiO₂のアナターゼ相が生成していることがX線回折分析で明らかとなっている。また、この80℃での熟成過程ではアルコキシンドの加水分解で生成したTiO₂の凝集粒子は破壊されて一次粒子への再分散がなされ、白濁していたスラリーは半透明のゾル溶液に変化する。ゾル溶液を室温まで放冷し、溶液をガラスフィルターで濾過する。濾液に蒸留水を加え、ゾル溶液の体積を700mlに調整する。

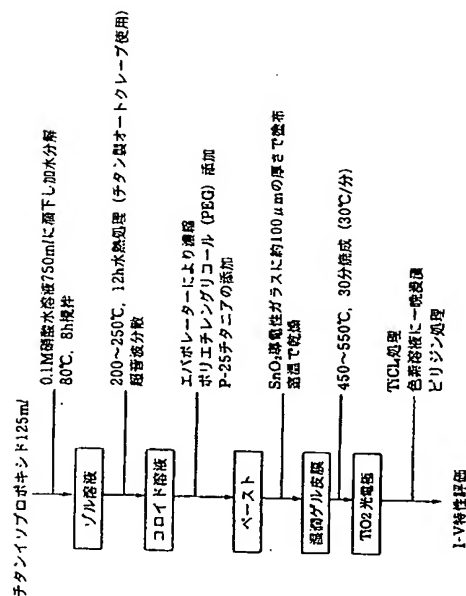


図1 チタニア多孔質薄膜光電極の作製のプロシーシート

2.2 チタニアコロイド溶液の調製

得られたゾル溶液をチタン製のオートクレープに入れ、220～250℃で12時間水熱処理を行う。水熱処理によりTiO₂微粒子は10～25nmの大きさに成長する。また水熱処理によりアナターゼ相の結晶性が向上するが、水熱処理温度が230℃以上であるとアナターゼ相の他にルチル相が生じ始める。水熱処理されたコロイド溶液をオートクレープからピーカーに移し、1時間超音波分散させる。この処理によりTiO₂微粒子の会合や凝集を防ぐことができる。超音波処理をしないTiO₂ペーストを用いて調製したTiO₂多孔質薄膜光電極では図2に示すようにTiO₂薄膜表面にクラックが生じた。次にロータリーエナボレーターを用いて、約40℃でコロイド溶液を濃縮する。濃縮した溶液に蒸留水を加え、TiO₂の含有量が11%になるように調整する。

2.3 チタニアペーストの調製

濃縮されたTiO₂コロイド溶液 (TiO₂を11%含有) 1mlに対して、ポリエチレングリコール (PEG: 分子量20,000) を0.02～0.07g加え、乳鉢ですりつぶしながら加え、均一なペーストをつくる。これはTiO₂薄膜光電極を、より多孔質で高表面積にするためにPEGを添加するものである。図3に220℃で水熱処理を行い、450℃で焼成したTiO₂多孔質薄膜光電極の高倍率SEM写真を示す。TiO₂薄膜を構成している1次粒子の大きさは約20nmで、粒子径は非常に均一である。PEGが消失した跡と思われる微細な気孔も観察でき、全体として多孔質構造をしている。この処理によりチタニア粒子の表面に多くのRu増感色素を固定化することができ、また電解質(ヨウ素レドックス)の移動性を、より高めるものと考えられる。またTiO₂多孔質薄膜光電極を透過する光をRu増感色素により、効率的に吸収させるために、チタニア薄膜に光散乱中心を組

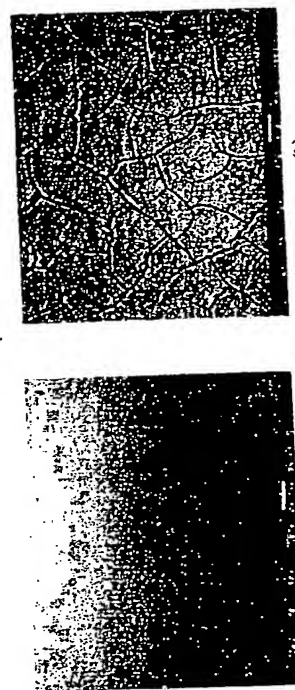


図2 TiO₂多孔質薄膜光電極のSEM写真
(a) 超音波分散処理をしたTiO₂ペーストを使用して作製したTiO₂光電極
(b) 超音波分散処理をしないTiO₂ペーストを使用して作製したTiO₂光電極

み込み、チタニア薄膜の光路長を長くすることとが好ましい。散乱中心としてチタニア粒子P-25を用いた。チタニアペーストにP-25を20wt%程度混合して調製した薄膜光電極を用いた太陽電池では、表2に示すように光電流(I_{sc})とfill factor(f_f)が向上し、光電変換効率は約70%向上した。

2.4 チタニア多孔質薄膜光電極の作製

調製したTiO₂ペーストを導電性ガラス基板に塗布する。ペーストの塗布はドクターレード法で行った。具体的には、接着テープ(メンディングテープ)を2枚重ねて100μm程度の厚とし、中央部を5mm角の大きさに切り抜く。このテープをフッ素ドープされた酸化スズ透明導電膜ガラス基板(100□、日本板ガラス社製)に張り付ける。切り取ったく

ばみにTiO₂ペーストを入れ、そのまま室温で10分ほど乾燥させる。TiO₂塗布膜が乾燥したら、まわりのテープをはがす。次にTiO₂塗布導電性ガラス基板を大気中で450～550℃で30分間焼成する。450℃までの昇温速度は30℃/分とした。次に焼成後放冷したTiO₂多孔質薄膜光電極に室温で0.1MのTiCl₄水溶液を一滴たらし、密閉された容器の中に20℃で一晩放置する。その後、TiO₂多孔質薄膜光電極を蒸留水で洗浄し、乾燥させた後再び450℃で30分焼成する。グレッチェルセル扱らは、この処理によりTiO₂粒子表面に存在するFe等の不純物がTiCl₄処理後の焼成により、純度の高いTiO₂膜で覆われ導電性が向上するとしている。我々はTiCl₄水溶液処理は

表2 TiO₂ペーストに散乱中心としてP-25を添加した場合の性能に及ぼす効果

ペースト	面積 (cm ²)	膜厚 (μm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	Fill factor	変換効率
220-06	0.25	10.3	10.9	0.630	0.474	3.26%
P25を5wt%添加	"	10.0	12.0	0.635	0.441	3.36%
" 10wt%添加	"	11.2	12.2	0.635	0.488	3.75%
" 15wt%添加	"	10.6	13.2	0.620	0.494	4.04%
" 20wt%添加	0.09	—	12.6	0.650	0.667	5.46%

220-06: 220℃で水熱処理し、PEGを0.06g/ml添加したペースト

色素: Ruthenium (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)₂ (NCS) 錯体

電解液: 30mM ヨウ素, 0.3M ヨウ化リチウムをアセトニトリル/NMO = 5/5に溶解

焼成温度: 450℃, TiCl₄処理: 0.3M

図3 220℃で水熱処理を行い450℃で焼成を行なったTiO₂多孔質薄膜光電極のSEM写真

